

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年1月12日 (12.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/003832 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: D21H 19/20 (74) 代理人: 社本 一夫, 外(SHAMOTO, Ichio et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011520
- (22) 国際出願日: 2005年6月23日 (23.06.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ:  
特願2004-193314 2004年6月30日 (30.06.2004) JP  
特願2004-193284 2004年6月30日 (30.06.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石岡 智 (ISHIOKA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 横原 知宏 (YOKOHARA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 野々村 文就 (NONOMURA, Fuminari) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 南里 泰徳 (NANRI, Yasunori) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRINTABILITY IMPROVER AND PAPER COATED THEREWITH

(54) 発明の名称: 印刷適性向上剤およびこれを塗布した紙

(57) Abstract: A printability improver, or surfactant, that is capable of enhancing the offset printability of paper to be printed with an offset ink, especially newsprint; and a paper, especially newsprint, that can appropriately be printed with an offset ink. There is provided a printability improver characterized by containing a cationic copolymer composed of monomer units containing a quaternary ammonium salt and hydrophobic monomer units of at least one member selected from among: (1) an alkyl (meth)acrylate, (2) a dialkyl diester, (3) a vinyl ester, (4) an N-alkyl(meth)acrylamide, and (5) methyl vinyl ether.

(57) 要約:

本発明が解決しようとする課題は、オフセットインキで印刷される紙、特に新聞印刷用紙のオフセット印刷適性を向上させることができる印刷適性向上剤および表面処理剤の提供と、オフセットインキによる印刷を良好に行うことのできる紙、特に新聞印刷用紙の提供にある。

本発明は、

- (1) アルキル(メタ)アクリレート類
- (2) ジアルキルジエステル類
- (3) ビニルエステル類
- (4) N-アルキル(メタ)アクリルアミド
- (5) メチルビニルエーテル

から選ばれる1種以上の疎水性モノマーユニットと、4級アンモニウム塩を含むモノマーユニットから構成されるカチオン性共重合体を含有する印刷適性向上剤であることを特徴とする。



WO 2006/003832 A1

## 明 細 書

印刷適性向上剤およびこれを塗布した紙

技術分野

[0001] 本発明は、印刷適性向上剤、表面処理剤、紙、特に新聞印刷用紙に関する。更に詳しくは、オフセットインキで印刷される紙、特に新聞印刷用紙のオフセット印刷適性を向上させることができる印刷適性向上剤および表面処理剤、オフセットインキによる印刷を良好に行うことのできる紙、特に新聞印刷用紙に関する。

背景技術

[0002] 近年の新聞印刷用紙は、軽量化、脱墨パルプの高配合化が求められており、また印刷においてもオフセット化、印刷の高速化、カラー化が急速に進んでおり、印刷適性に対する要求がますます厳しくなっている。

[0003] 従来より、新聞印刷用紙は、スチレンーマレイン酸系共重合体のアルカリ金属塩の水溶液、スチレンー(メタ)アクリル酸系共重合体のアルカリ金属塩の水溶液、 $\alpha$ -オレフィンーマレイン酸系共重合体等のアルカリ金属塩の水溶液等の溶液型表面サイズ剤が新聞原紙の表面に塗工されている。これらの溶液型表面サイズ剤を塗工している紙は、サイズ性能は比較的良好であるが、オフセットインキに対する印刷適性が十分とはいえない。

[0004] そこで、分散剤存在下で疎水性モノマーを重合して得られるエマルション液を含有するオフセットインキ用の印刷適性向上剤が提案されている(例えば、特許文献1参照)。本印刷適性向上剤は、上記溶液型表面サイズ剤に比べ良好な印刷適性効果を示すものの、内添サイズ剤の使用量が特に少ない紙に対しての印刷適性向上効果が十分ではなかった。

特許文献1:特開2003-306887号公報

[0005] 近年、新聞印刷用紙は操業上の問題から、内添サイズ剤は低減もしくは使用しない方向であり、このようなサイズ度の低い原紙に対して高い印刷適性向上効果を有する印刷適性向上剤が求められている。

[0006] また、従来の印刷インキでは石油系溶剤中に芳香族成分が含まれることから、製造

や使用の過程でこれらの成分が揮発して、環境や人体への影響が懸念されるなど環境上の理由から、最近では急速にエコインキへの置換が進んできている。しかし、植物油もしくは水素化鉱物油など、石油系でない溶剤を含有するエコインキで新聞印刷用紙に印刷をした場合、上記の溶液型表面サイズ剤を塗工した新聞用紙は、印刷適性が十分とはいえなかった。

[0007] 更に、上記の溶液型表面サイズ剤を塗工した新聞印刷用紙は、オフセット印刷時に湿し水によって塗工面が濡らされることにより、表面サイズ剤の再溶解や併用される変性澱粉の溶出を起こしやすく、結果としてブランケットや版の汚れのような印刷トラブルを引き起こすことがある。

[0008] 現在、オフセット印刷用紙の中で特に新聞印刷用紙は、酸性紙が主流であるが、今後中性化に移行すると予測される。しかし、これらの中性印刷用紙に対して、上記溶液型表面サイズ剤はサイズ度が十分ではなく、多色刷りにおける色ずれ防止のため表面サイズ剤の使用量を増やす必要があり、結果として印刷適性の更なる悪化をもたらすことがある。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、オフセットインキで印刷される紙、特に新聞印刷用紙のオフセット印刷適性を向上させることができる印刷適性向上剤および表面処理剤の提供と、オフセットインキによる印刷を良好に行うことのできる紙、特に新聞印刷用紙の提供にある。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明の第1は、下記の群から選ばれる1種以上の疎水性モノマーユニットと、4級アンモニウム塩を含むモノマーユニットから構成されるカチオン性共重合体を含有する印刷適性向上剤、あるいは該印刷適性向上剤と特定の群から選ばれる水溶性高分子物質を含有する表面処理剤を、原紙、特に新聞印刷用紙原紙の表面に塗布する。

(1) アルキル(メタ)アクリレート類

(2) ジアルキルジエステル類

- (3) ビニルエステル類
- (4) N-アルキル(メタ)アクリルアミド
- (5) メチルビニルエーテル

本発明の第2は、下記の群から選ばれる疎水性モノマーユニットと、4級アンモニウム塩を含むモノマーユニットを重合してカチオン性共重合体[A-1]を得た後、前記群からなる群から選択される疎水性モノマー[B]を更に重合させ、共重合体を得る。または、下記の群から選ばれる疎水性モノマーユニットと、4級アンモニウム塩を含むモノマーユニットを重合して得られたカチオン性共重合体と界面活性剤の存在下で前記群からなる群から選択される疎水性モノマー[B]を重合して共重合体を得る。該共重合体を含む印刷適性向上剤、あるいは該印刷適性向上剤と特定の群から選ばれる水溶性高分子物質を含む表面処理剤を、原紙、特に新聞印刷用紙原紙の表面に塗布する。

- (1) スチレン類
- (2) アルキル(メタ)アクリレート類
- (3) ジアルキルジエステル類
- (4) ビニルエステル類
- (5) N-アルキル(メタ)アクリルアミド
- (6) メチルビニルエーテル

## 発明の効果

- [0011] 本発明の印刷適性向上剤または該印刷適性向上剤を含む表面処理剤を、原紙の表面に塗布することにより、オフセットインキ特にその中でもエコインキに対する着肉性向上および澱粉溶出量の低減効果を紙に付与することができ、結果として優れた印刷適性と版汚れ等の印刷トラブルの少ない紙を提供できる。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0012] まず、本発明の第1で使用する印刷適性向上剤について説明する。該印刷適性向上剤は、少なくとも後述の疎水性モノマーユニットと4級アンモニウム塩を含むモノマーユニットから構成されるカチオン性共重合体を含むものであり、「モノマーユニット」とは、あるモノマーを共重合したときに有する構造単位をいう。このカチオ

ン性共重合体を構成する疎水性モノマーユニットは、共重合時に疎水性モノマーを使用することで得られる。4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットは、共重合時に4級アンモニウム塩を有するモノマーを使用することで得られるか、またはアミノ基を有するモノマーを共重合後、4級化剤により4級アンモニウム塩とすることで得られる。例えば、疎水性モノマーと3級アミノ基を有するモノマーを共重合した後、4級化剤を反応させることでカチオン性共重合体を得ることができる。なお、カチオン性共重合体の疎水性モノマーユニットを形成する疎水性モノマー、4級アンモニウムを含有するモノマーユニットである4級アンモニウム塩を含有するモノマー及び／または共重合後4級化することが可能なアミノ基を有するモノマー以外でも、本発明の目的とする効果が得られる範囲で、疎水性モノマーユニットを形成する一部をノニオン性モノマーユニット、アニオン性モノマーユニットに置換することができる。

[0013] 前記疎水性モノマーユニットを形成するために使用する疎水性モノマーとしては、具体的には、次のものが挙げられ、これら各種の疎水性モノマーを単独で使うことができ、またその2種以上を併用することもできる。

(1) アルキル(メタ)アクリレート類: 例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ノルマルブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、環状アルキル(メタ)アクリレートなど

(2) ジアルキルジエステル類: 例えば、マレイン酸、フマル酸などのジメチルエステル類、ジエチルエステルなど

(3) ビニルエステル類: 例えば、炭素数5～10のターシャリーカルボン酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど

(4) N-アルキル(メタ)アクリルアミド

(5) メチルビニルエーテル

その中でもアルキル(メタ)アクリレート類を使用することが印刷適性の点から好ましい。

[0014] 前記疎水性モノマーユニットの一部を置換することができるノニオン性モノマーユニットを形成するために使用することができるノニオン性モノマーとしては、カチオン性

基及びアニオン性基を備えず、親水性基を備えた重合性モノマーであり、例えば、(メタ)アクリルアミド類、アクリロニトリル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのノニオン性モノマーの1種を単独で使用することもできるし、その2種以上を併用することもできる。

[0015] 前記4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットを形成するために使用するモノマーとしては、1〜3級アミノ基を有するモノマー及び4級アンモニウム塩を有するモノマーがあり、1〜3級アミノ基を有するモノマーは共重合後、4級化剤により4級アンモニウム塩を形成することになる。この中でも4級アンモニウム塩を有するモノマーを共重合して得られる4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニット、3級アミノ基を有するモノマーを共重合後、3級アミノ基を4級化して得られる4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットが好ましい。

[0016] 1級アミノ基を有するモノマーとしては、例えば、アリルアミン、メタリルアミン、2級アミノ基を有するモノマーとしては、例えば、ジアリルアミン、ジメタリルアミンを挙げることができる。

[0017] 3級アミノ基を有するモノマーとしては、3級アミノ基を有するビニル化合物であり、具体的には、例えば次のものを挙げることができ、これらの1種または2種以上を混合して使用できる。

(1)(ジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリレート:例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等。

(2)(ジアルキル)アミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート:ジメチルアミノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等。

(3)(ジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリルアミド:ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等。

(4)ビニルピリジン

(5) ビニルイミダゾール

その中でも、(ジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリレート、(ジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリルアミドが印刷適性の性能面で良好である。

- [0018] 4級アンモニウム塩を有するモノマーとしては、前記3級アミノ基を有するモノマーを4級化剤で4級化したものを挙げることができる。4級アンモニウム塩を有するモノマーを得るにあたって使用する4級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、塩化ベンジル、エピクロロヒドリン、アルキレンオキシド、スチレンオキシド、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド、及び3-クロロ-2-ヒドロキシアニモニウムクロライド等のエポキシ化合物や有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸、並びにジエチル硫酸を挙げることができる。その中でも、エピクロロヒドリン、アルキレンオキシド、スチレンオキシドが性能面で良好である。なお、これらの4級化剤を3級アミノ基を有するモノマーを重合した後を使用することも可能である。
- [0019] 本発明の第1の印刷適性向上剤における疎水性モノマーユニットと4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットから構成されるカチオン性共重合体の重量比は、好ましくは55～85:45～15であり、更に好ましくは60～80:40～20である。カチオン性モノマーユニットが15%未満あるいは45%を超えると印刷適性が劣ることがある。
- [0020] 本発明の第1で用いるカチオン性共重合物を製造するにあたって、従来から公知の重合方法が適用でき、例えば有機溶剤を使用して重合する溶液重合、非溶剤下で重合するバルク重合、低分子系あるいは高分子系乳化剤を用いて水系で重合を行う乳化重合等が適用できる。
- [0021] 前記カチオン性共重合物の重合方法としては、例えば前記疎水性モノマーと3級アミノ基を含有するモノマーとの混合物、疎水性モノマーと4級アンモニウム塩を含有するモノマーとの混合物、前記混合物とその他の共重合可能なビニルモノマーとの混合物を、メチルアルコール、エチルアルコールあるいはイソプロピルアルコール等の低級アルコール系有機溶剤あるいはベンゼン、トルエン、キシレン等の油性有機溶剤中にて、またはこれらの低級アルコール系有機溶剤と水との混合液中にて、あるいは水中にて、更には無溶剤系にて、ラジカル重合触媒を使用して60～130℃で1～10時間重合させ、重合終了後に必要があれば有機溶剤を留去し、3級アミノ基を公知

公用の方法で4級化することによって得られる。

- [0022] ラジカル重合触媒としては、特に限定するものではないが、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス-(2-メチルプロピオネート)等の油溶性アゾ系触媒、ベンジルパーオキシド、ターシャリブチルパーオキシベンゾエート、ターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート等の油溶性有機過酸化物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩、過酸化水素等の水溶性過酸化物、これらの過硫酸塩及び過酸化物と還元剤の組み合わせによるレドックス系重合触媒、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド等の水溶性アゾ系触媒、ターシャリブチルハイドロパーオキシド等の水溶性有機過酸化物系を挙げることができる。
- [0023] また、必要に応じてアルキルメルカプタン等の公知の連鎖移動剤を適宜併用してもよい。尚、本発明の第1の印刷適性向上剤においては、カチオン性共重合物を合成するに際して用いるモノマーは実質的に100%反応してカチオン性共重合物中のモノマーユニットとなっている。
- [0024] 本発明の第1の印刷適性向上剤を塗工する際に併用すると好ましいアルカリ物質として、例えばアンモニア、アルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミノアルコール類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ、亜硫酸塩、炭酸塩、有機酸塩が挙げられる。
- [0025] 次に、本発明の第2で使用する印刷適性向上剤について説明する。該印刷適性向上剤は、特定の疎水性モノマーユニットと4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットを重合させて得られるカチオン性共重合体[A-1]に更に特定の疎水性モノマー[B]を重合させて得た共重合体、または、カチオン性共重合体[A-1]に界面活性剤[A-2]の存在下で特定の疎水性モノマー[B]を重合させて得られた共重合体、を少なくとも含有するものである。好ましくは、カチオン性共重合体[A-1]に界面活性剤[A-2]の存在下で、疎水性モノマー[B]を重合させて得られた共重合体を含有するものである。

#### 1. カチオン性共重合体[A-1]

「モノマーユニット」とは、あるモノマーを重合した時に有する構造単位をいう。カチ



オン性共重合体[A-1]を構成する疎水性モノマーユニットは、共重合時に疎水性モノマーを使用することで得られる。4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットは、共重合時に4級アンモニウム塩を有するモノマーを使用することで得られるか、またはアミノ基を有するモノマーを共重合後、4級化剤により4級アンモニウム塩とすることで得られる。例えば、疎水性モノマーと3級アミノ基を有するモノマーを共重合した後、4級化剤を反応させることでカチオン性共重合体を得ることができる。なお、カチオン性共重合体の疎水性モノマーユニットを形成する疎水性モノマー、4級アンモニウムを含有するモノマーユニットである4級アンモニウム塩を含有するモノマー及び／または共重合後4級化することが可能なアミノ基を有するモノマー以外でも、本発明の目的とする効果が得られる範囲で、疎水性モノマーユニットを形成する一部をノニオン性モノマーユニット、アニオン性モノマーユニットに置換することができる。

[0026] カチオン性共重合体[A-1]の疎水性モノマーユニットを形成するために使用する疎水性モノマーとしては、具体的には、次のものが挙げられ、これら各種の疎水性モノマーを単独で 사용할 ことができ、またその2種以上を併用することもできる。

(1) スチレン類: 例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなど

(2) アルキル(メタ)アクリレート類: 例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ノルマルブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、環状アルキル(メタ)アクリレートなど

(3) ジアルキルジエステル類: 例えば、マレイン酸、フマル酸などのジメチルエステル、ジエチルエステルなど

(4) ビニルエステル類: 例えば、炭素数5~10のターシャリーカルボン酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど

(5) N-アルキル(メタ)アクリルアミド

(6) メチルビニルエーテル

その中でもスチレン類とアルキル(メタ)アクリレート類とのいずれかを単独で、またはこれらを併用することが好ましく、特にアルキル(メタ)アクリレーを単独で使用するこ

が印刷適性向上剤の安定性および印刷適性の点から好ましい。

[0027] 前記疎水性モノマーユニットの一部を置換することができるノニオン性モノマーユニットを形成するために使用することができるノニオン性モノマーとしては、カチオン性基及びアニオン性基を備えず、親水性基を備えた重合性モノマーであり、例えば、(メタ)アクリルアミド類、アクリロニトリル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのノニオン性モノマーの1種を単独で使用することもできるし、その2種以上を併用することもできる。

[0028] 前記カチオン性共重合体[A-1]の製造において使用し得る4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットを形成するために使用するモノマーとしては、1～3級アミノ基を有するモノマー及び4級アンモニウム塩を有するモノマーがあり、1～3級アミノ基を有するモノマーは共重合後、4級化剤により4級アンモニウム塩を形成することになる。この中でも4級アンモニウム塩を有するモノマーを共重合して得られる4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニット、3級アミノ基を有するモノマーを共重合後、3級アミノ基を4級化して得られる4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットが好ましい。

[0029] 1級アミノ基を有するモノマーとしては、例えば、アリルアミン、メタリルアミン、2級アミノ基を有するモノマーとしては、例えば、ジアリルアミン、ジメタリルアミンを挙げることができる。

[0030] 3級アミノ基を有するモノマーとしては、3級アミノ基を有するビニル化合物であり、具体的には、例えば次のものを挙げることができ、これらの1種または2種以上を混合して使用できる。

(1)(ジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリレート:例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等。

(2)(ジアルキル)アミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート:ジメチルアミノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレ

ート等。

(3)(ジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリルアミド:ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等。

(4)ビニルピリジン

(5)ビニルイミダゾール

その中でも、(ジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリレート、(ジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリルアミドが印刷適性の性能面で良好である。

[0031] 4級アンモニウム塩を有するモノマーとしては、前記3級アミノ基を有するモノマーを4級化剤で4級化したものを挙げることができる。4級アンモニウム塩を有するモノマーを得るにあたって使用する4級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、塩化ベンジル、エピクロロヒドリン、アルキレンオキシド、スチレンオキシド、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド、及び3-クロロ-2-ヒドロキシアニモニウムクロライド等のエポキシ化合物や有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸、並びにジエチル硫酸を挙げることができる。その中でも、エピクロロヒドリン、アルキレンオキシド、スチレンオキシドが性能面で良好である。なお、これらの4級化剤を3級アミノ基を有するモノマーを重合した後に使用することも可能である。

[0032] 上記3級アミノ基を含有するモノマーを共重合した後に4級化する4級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、塩化ベンジル、エピクロロヒドリン、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド、及び3-クロロ-2-ヒドロキシアニモニウムクロライド等の有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸、並びにジエチル硫酸を挙げることができる。

[0033] 前記カチオン性共重合体[A-1]の重合方法としては、例えば(1)前記疎水性モノマーと3級アミノ基を含有するモノマーとの混合物、(2)疎水性モノマーと4級アンモニウム塩を含有するモノマーとの混合物を、メチルアルコール、エチルアルコールあるいはイソプロピルアルコール等の低級アルコール系有機溶剤あるいはベンゼン、トルエン、キシレン等の油性有機溶剤中にて、またはこれらの低級アルコール系有機溶剤と水との混合液中にて、あるいは水中にて、ラジカル重合触媒を使用して60～130℃で1～10時間重合させ、重合終了後に必要があれば有機溶剤を留去し、3級アミノ基を公知公用の方法で4級化することによって得られる。

[0034] ラジカル重合触媒としては、特に限定するものではないが、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス-(2-メチルプロピオネート)等の油溶性アゾ系触媒、ベンジルパーオキシド、ターシャリブチルパーオキシベンゾエート、ターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート等の油溶性有機過酸化物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩、過酸化水素等の水溶性過酸化物、これらの過硫酸塩及び過酸化物と還元剤の組み合わせによるレドックス系重合触媒、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド等の水溶性アゾ系触媒、ターシャリブチルハイドロパーオキシド等の水溶性有機過酸化物系を挙げることができる。

[0035] また、必要に応じてアルキルメルカプタン等の公知の連鎖移動剤を適宜併用してもよい。尚、本発明の第2の印刷適性向上剤においては、カチオン性共重合体[A-1]を合成するに際して用いるモノマーは実質的に100%反応してカチオン性共重合体[A-1]中のモノマーユニットとなっている。

[0036] 前記カチオン性共重合体[A-1]において、疎水性モノマーユニットと4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットから構成されるカチオン性共重合体の重量比は、好ましくは40~85:60~15であり、更に好ましくは50~85:50~15である。カチオン性モノマーユニットが15%未満あるいは60%を超えると印刷適性が劣ることがある。

## 2. 界面活性剤[A-2]

本発明の第2の印刷適性向上剤に必要なに応じて使用する界面活性剤[A-2]としては、通常、乳化重合に適用できる公知の乳化剤あるいは分散剤が使用でき、例えばカチオン性、非イオン性、両性及びアニオン性の界面活性剤、ラジカル重合可能な界面活性剤が挙げられ、これらの群から選択される少なくとも1種を使用することができる。

[0037] カチオン性界面活性剤としては、1級および2級アミン類の酢酸塩、エピクロロヒドリン変性物等が使用できる。1級および2級アミン類としては、一般式 $R_1NH_2$ および $R_1R_2NH$ で表され、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はそれぞれ、同一のまたは異なる炭素数1~30の鎖状または環状炭化水素基である。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、アリル、ブチル、イソブチル、S-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、シクロヘ

キシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ラウリル、ミリスチル、パルミチル、ステアリル、オレイル、フェニル、ナフチル、デヒドロアビエチルなどの置換基を挙げることができる。

[0038] この他のカチオン性界面活性剤としては、テトラアルキルアンモニウムクロライド、トリアルキルベンジルアンモニウムクロライド、ロジンアミンの酢酸塩およびエピクロロヒドリン変性物、モノオキシエチレンアルキルアミンおよびポリオキシエチレンアルキルアミンを例示することができる。これらのカチオン性低分子界面活性剤の1種を単独で使用することもできるし、また2種以上を併用することもできる。

[0039] 非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレングリコールグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、およびポリオキシプロピレンポリオキシエチレングリコールが挙げられる。これらの非イオン性界面活性剤の1種を単独で使用することもできるし、また、その2種以上を併用することもできる。

[0040] アニオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンモノステチルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンジステチルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルおよびポリオキシアルキレン脂肪酸エステル等のリン酸エステル塩、スルホン酸塩、コハク酸エステル塩およびスルホコハク酸エステル塩、並びにアルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホリマリン縮合物のアルカリ塩、アルケニルコハク酸塩、ロジンのアルカリ金属塩および強化ロジンのアルカリ金属塩が挙げられる。これらのアニオン性界面活性剤の1種を単独で使用することもできるし、また、その2種以上を併用することもできる。

[0041] 前記ラジカル重合可能な界面活性剤は、一般に反応性乳化剤と称され、分子中に疎水基、親水基および炭素-炭素二重結合を有する化合物である。前記炭素-炭

素二重結合を有する化合物は、例えば、(メタ)アリル基、1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、イソプロペニル基、ビニル基、および(メタ)アクリロイル基の官能基を有する化合物が含まれる。

- [0042] これらのラジカル重合可能な界面活性剤としては、通常乳化重合に適用できるものが使用可能であり、特に限定されるものではないが、具体例として例えば、分子中に前記官能基を1つ以上有するポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアラルキルエーテル、ポリオキシアルキレンフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンモノスチリルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンジスチリルフェニルエーテル、およびこれらのスルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩およびスルホコハク酸エステル塩、分子中に前記官能基を1つ以上有するポリオキシアルキレンアルキルエーテルあるいはポリオキシアルキレンフェニルエーテルの脂肪酸カルボン酸塩および芳香族カルボン酸塩、酸性リン酸(メタ)アクリル酸エステル系化合物、ロジーン-グリシジル(メタ)アクリレート系化合物、さらにはアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸系化合物、例えばヘキシルジフェニルエーテルジスルホン酸、デシルジフェニルエーテルジスルホン酸、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、ヘキサデシルジフェニルエーテルジスルホン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩やアンモニウム塩等を例示できる。これらの重合性基を有する界面活性剤の1種を単独で使用することもできるし、またその2種以上を併用することもできる。
- [0043] 本発明の第2の印刷適性向上剤においては、印刷適性、エマルジョン重合時の安定性、および他の併用薬品との相溶性の観点から、上記のカチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤およびラジカル重合可能な非イオン性界面活性剤よりなる群から選択される少なくとも1種以上を使用することが好ましい。
- [0044] 前記カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤およびラジカル重合可能な非イオン性界面活性剤において、長鎖アルキル基、ポリアルキレンオキシド基を含んだものが製造時の安定性の面で好ましく、更にアルキル基の炭素数が6~22、ポリエチレンオキシド基の付加モル数が5~40のものが印刷適性向上剤の安定性、印刷適性および他の併用薬品との相溶性の面で特に好ましい。

### 3. 疎水性モノマー[B]

本発明の第2の印刷適性向上剤は、前記の少なくとも疎水性モノマーユニットと4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットから構成されるカチオン性共重合体[A-1]、又は上記カチオン性共重合体[A-1]と界面活性剤[A-2]の存在下で疎水性モノマー[B]を乳化重合することによって得ることができる。疎水性モノマー[B]としては、前記カチオン性共重合体[A-1]で例示した疎水性モノマーと同様のものを使用できる。

[0045] 具体的には、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンのようなスチレン類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の炭素数1~18のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート類、ベンジル(メタ)アクリレート等の環状アルキル(メタ)アクリレート、マレイン酸およびフマル酸のジアルキルジエステル類、酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、N-アルキル(メタ)アクリルアミド類、並びにメチルビニルエーテル類が挙げられ、又、これらの1種又は2種以上を使用することもできる。

[0046] 疎水性モノマー[B]の中では、印刷適性および印刷適性向上剤の安定性の点から、スチレン類およびアルキル(メタ)アクリレート類が好ましい。

[0047] 上記疎水性モノマーの他に共重合可能なモノマーとして、例えばノニオン性モノマーを20モル%以下の範囲であれば使用しても構わない。ノニオン性モノマーとしては、カチオン性およびアニオン性基を備えず、親水性基を備えた重合性モノマーであり、例えば(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、並びにヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、および2, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらのノニオン性モノマーの1種を単独で使用することもできるし、その2種以上を併用することもできる。

[0048] 少なくとも疎水性モノマーユニットと4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットから構成されるカチオン性共重合体[A-1]、又は上記カチオン性共重合体[A-1]と界面活性剤[A-2]の存在下で、疎水性モノマー[B]を重合する場合において、

カチオン性共重合体[A-1]、又はカチオン性共重合体[A-1]と界面活性剤[A-2]と、疎水性モノマー[B]の重量比は、疎水性モノマー[B]100重量部に対してカチオン性共重合体[A-1]を30～100重量部含有することが、得られたエマルションの安定性の点から好ましい。特に、サイズ性能の面からカチオン性共重合体[A-1]成分を40～100重量部含有することが好ましい。

- [0049] 疎水性モノマー[B]と界面活性剤[A-2]の重量比は、疎水性モノマー[B]100重量部に対して界面活性剤[A-2]は、通常0～10重量部含有し、1～5重量部含有することが特に好ましい。疎水性モノマー[B]100重量部に対して界面活性剤[A-2]が10重量部よりも多いと印刷適性の向上効果が十分でないことがある。
- [0050] 疎水性モノマー[B]成分を乳化重合するにあたっては、従来から公知の乳化重合法が適用でき、例えばカチオン性共重合体[A-1]と界面活性剤[A-2]との混合物存在下で、ラジカル重合触媒を用い水中にて疎水性モノマー[B]成分を乳化重合させる手法を採用することができる。尚、疎水性モノマー[B]成分は実質的に全て重合して共重合体となっている。
- [0051] 上記重合反応に使用する重合触媒としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩、これらの過硫酸塩と還元剤の組み合わせによるレドックス系重合触媒、あるいは2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジハイドロクロライド等の水溶性アゾ系触媒、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド等の有機過酸化物系を挙げることができる。更に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス-(2-メチルプロピオネート)等の油溶性アゾ系触媒、ベンジルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、ターシャリーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート等の油溶性有機過酸化物を先の水溶性ラジカル開始剤に併用して使用できる。また必要に応じてアルキルメルカプタン等の公知の連載移動剤を適宜併用しても差し支えない。
- [0052] また、疎水性モノマー[B]成分を乳化重合する際、本発明の第2の印刷適性向上剤の性能を損なわない範囲であれば、公知の低分子界面活性剤および高分子分散剤を併用しても構わない。
- [0053] 本発明の第2の印刷適性向上剤を塗工する際に併用すると好ましいアルカリ物質と



して、例えばアンモニア、アルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミノアルコール類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ、亜硫酸塩、炭酸塩、有機酸塩が挙げられる。

[0054] 後述するエコインキとは、芳香族炭化水素等の芳香族成分の含有率が1%以下であって環境に与える負荷の少ない溶剤のみを用いる印刷インキのことを指し、動植物系溶剤を用いた、例えば大豆油インキ、アロマチック・フリー溶剤を用いたアロマチック・フリーインキなどをいう。このようなエコインキを用いた新聞印刷用紙の印刷方法としてはオフセット印刷等が挙げられる。

[0055] 前述の本発明の第1または第2の印刷適性向上剤は単独で、あるいは通常の紙の製造方法と同様に、バインダーである水溶性高分子物質と混合し表面処理剤とした後、各種の原紙に塗工される。なお、ここでいう表面処理剤とは、印刷適性向上剤や水溶性高分子物質、その他の薬剤を混合した塗布液のことを指している。

[0056] 水溶性高分子物質としては、例えば、酵素変性澱粉、熱化学変性澱粉、酸化澱粉、エステル化澱粉、エーテル化澱粉(例えば、ヒドロキシエチル化澱粉など)、カチオン化澱粉などの各種変性澱粉類、ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、末端アルキル変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。これらは、単独、または2種類以上混合して用いられる。

[0057] また、本発明の第1または第2の印刷適性向上剤の効果が損なわれない範囲で、ネッパリ防止剤、防腐剤、消泡剤、滑剤、防滑剤、防錆剤、紫外線防止剤、退色防止剤、蛍光増白剤、粘度安定化剤、アルカリ物質などの助剤、他の表面サイズ剤を含有していてもよい。この中でもアルカリ物質を使用することで、オフセットインキの印刷適性が向上するので、好ましい。

[0058] 本発明の第1または第2の印刷適性向上剤またはこれらの印刷適性向上剤を含有する表面処理剤を表面に塗布した紙について説明する。該印刷適性向上剤または印刷適性向上剤を含有する表面処理剤は、酸性抄紙あるいは中性抄紙で抄造した

原紙の表面に塗布する。原紙の種類としては、コート原紙、PPC用紙、インクジェット用紙、フォーム用紙、上質紙、中質紙、コートボール、ライナー、感熱紙等の各種原紙が挙げられる。

- [0059] 原紙のパルプ原料としては、特に限定は無い。抄造する前記の原紙の種類に応じて、碎木パルプ(GP)、機械パルプ(MP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)などの晒あるいは未晒パルプ、クラフトパルプ(KP)、サルファイトパルプなどの晒あるいは未晒化学パルプ、あるいは脱墨パルプ(DIP)等の古紙パルプなどを、適宜配合して使用することができる。
- [0060] また、紙の要求される不透明度、印刷後不透明度、白色度などの光学的特性や、平滑性などの紙質に応じて、必要であれば、原紙抄造時に適宜填料を配合しても良い。填料を配合する場合、填料としては酸性抄紙あるいは中性抄紙において、一般に使用されている填料が使用でき、特に限定されるものではない。例えば、中性抄紙では、クレー、焼成カオリン、デラミカオリン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素、非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛などの無機填料、尿素ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、微小中空粒子等の有機填料が単独でまたは適宜2種類以上を組み合わせ使用される。また酸性抄紙では、前記中性抄紙で使用する填料から、酸溶解性のものを除いた填料が使用され、その単独または適宜2種類以上を組み合わせ使用される。
- [0061] また、内添サイズ剤や製紙用内添助剤が添加されていても良く、製紙用内添助剤としては、例えば、硫酸バンド、塩化アルミニウム、アルミン酸ソーダや、塩基性塩化アルミニウム、塩基性ポリ水酸化アルミニウム等の塩基性アルミニウム化合物や、水に易分解性のアルミナゾル等の水溶性アルミニウム化合物、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄等の多価金属化合物、シリカゾル等が挙げられる。
- [0062] また、その他製紙用助剤として各種澱粉類、ポリアクリルアミド、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド、ポリアミン樹脂、ポリアミン、ポリエチレンイミン、植物ガム、ポリビニルアルコール、ラテックス、ポリエチレンオキサ이드、親水性架橋ポリマー粒子分散物及びこれらの誘導体あるいは変成物等の各種化合物

を使用できる。

- [0063] 更に、染料、蛍光増白剤、pH調整剤、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等の抄紙用内添剤を用途に応じて適宜添加することもできる。
- [0064] 酸性抄紙で抄造した原紙よりも中性抄紙で抄造した原紙のほうが、本発明の印刷適性向上剤の効果が大きく発現するため、中性抄紙で抄造した原紙が好ましい。
- [0065] 表面処理剤(塗布液)中における第1または第2の印刷適性向上剤の固形分濃度は、通常、0.05～2重量%であり、好ましくは0.1～1重量%である。0.05重量%未満では印刷適性向上効果が不十分である場合があり、2重量%付近で印刷適性向上の効果が頭打ちになるため、2重量%を超えて使用すると経済的に不利益である。
- [0066] また、印刷適性向上剤の原紙への塗布量は、通常、固形分で $0.005 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ であり、好ましくは $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ である。この範囲内であると印刷適性が特に良く向上する。
- [0067] 印刷適性向上剤と水溶性高分子物質を混合した表面処理剤を塗布する場合、印刷適性向上剤の表面処理剤中の固形分濃度と塗布量は前記の通りであるが、水溶性高分子物質の表面処理剤中の固形分濃度と、水溶性高分子物質の原紙への塗布量は紙の表面強度の目標値で決定され、この目標値は紙の種類によって異なる。従って、水溶性高分子物質と表面塗工剤サイズ剤の配合比は特に規定はない。
- [0068] 本発明の第1または第2の印刷適性向上剤またはこの印刷適性向上剤を含有する表面処理剤を原紙表面に塗布する装置には、特に限定は無く、サイズプレス、ゲートルールコーター、シムサイザーサイズプレス、ブレードコーター、バーコーター、エアナイフコーター、ナイフコーターなどの公知の装置を適宜選定して用いることができる。
- [0069] 本発明の第1または第2の印刷適性向上剤またはこの印刷適性向上剤を含有する表面処理剤を表面に塗布した新聞印刷用紙について説明する。パルプ原料としては、新聞印刷用紙に従来から使用されているパルプであれば良く、グランドパルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)、セミケミカルパルプ(SCP)などのMPや、クラフトパルプ(KP)、サルファイトパルプ(SP)に代表される化学パルプ(CP)、さらに、これらのパルプを含む古紙を脱墨して得られるDIP、及び

抄紙工程からの損紙を離解して得られる回収パルプなどを、単独、あるいは任意の比率で混合し、公知公用の抄紙機によって抄紙される。最近の環境保護への関心の高まりによるDIPの高配合化への要求の観点から、DIPの配合率は50～100重量%の範囲が好ましい。

- [0070] 新聞印刷用紙原紙には、必要に応じて、填料として、ホワイトカーボン、クレー、シリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム、合成樹脂填料(塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、メラミン系樹脂、スチレン・ブタジエン系共重合体系樹脂など)などを使用できる。また、ポリアクリルアミド系高分子、ポリビニルアルコール系高分子、カチオン性澱粉、尿素・ホルマリン樹脂、メラミン・ホルマリン樹脂などの内添紙力増強剤、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミドの共重合物の塩、カチオン性澱粉、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキサ이드、アクリルアミドとアクリル酸ナトリウム共重合物などの濾水性および／または歩留まり向上剤、ロジン系サイズ剤、AKD、ASA、石油系サイズ剤、中性ロジンサイズ剤などの内添サイズ剤、紫外線防止剤、退色防止剤などの助剤などを含有してもよい。
- [0071] 本発明の印刷適性向上剤は単独で、あるいはバインダーである水溶性高分子物質と混合し表面処理剤とした後、新聞印刷用紙原紙に塗工される。水溶性高分子物質としては、例えば、酵素変性澱粉、熱化学変性澱粉、酸化澱粉、エステル化澱粉、エーテル化澱粉(例えば、ヒドロキシエチル化澱粉など)、カチオン化澱粉などの各種変性澱粉類、ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、末端アルキル変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。これらは、単独、または2種類以上混合して用いられる。
- [0072] 印刷適性向上剤または印刷適性向上剤を含有する表面処理剤は、新聞印刷用紙原紙に、通常の製紙用塗工装置で塗布すればよい。例えば、2ロールサイズプレス、ブレードメタリングサイズプレス、ロッドメタリングサイズプレス、ゲートロールコーター、バーコーター、エアーナイフコーター、スプレー塗工機などの装置が挙げられる。こ

これらの装置の中でも、ゲートロールコーターに代表される被膜転写型コーターが望ましく、新聞印刷用紙の場合、これらの装置の中でも、ゲートロールコーター(GRC)が一般的であり、最も好ましく用いられる。

- [0073] 印刷適性向上剤または印刷適性向上剤を含有する表面処理剤を塗工する際の塗工速度は、通常の新聞用紙を製造できる抄紙機の抄速程度であればよく、特に限定はないが、通常、800～2500m／分の範囲である。800m／分以上の高速で塗工することにより、表面処理剤が紙層中に十分に浸透する前に乾燥されるので、表層付近に存在する表面処理剤が多く、印刷適性向上の効果が大きい。
- [0074] 酸性抄紙で抄造した新聞印刷用紙原紙よりも、中性抄紙で抄造した新聞印刷用紙原紙に印刷適性向上剤または印刷適性向上剤を含有する表面処理剤を塗布したほうが、本発明の効果が顕著である。
- [0075] 表面処理剤(塗布液)中における印刷適性向上剤の固形分濃度は、通常、0.05～2重量%であり、好ましくは0.1～1重量%である。0.05重量%未満では印刷適性向上効果が不十分である場合があり、2重量%付近で印刷適性向上の効果が頭打ちになるため、2重量%を超えて使用すると経済的に不利益である。また、印刷適性向上剤の原紙への塗布量は、通常、固形分で0.005～0.3g/m<sup>2</sup>であり、好ましくは0.01～0.2g/m<sup>2</sup>である。この範囲内であると印刷適性が特に良く向上する。
- [0076] 印刷適性向上剤と水溶性高分子物質を混合した表面処理剤を塗布する場合、印刷適性向上剤の表面処理剤中の固形分濃度と塗布量は前記の通りであるが、水溶性高分子物質の塗布量(両面当たり)としては0.05～2.0g/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。塗布量が0.05g/m<sup>2</sup>未満の場合、新聞用紙の表面強度が不足する恐れがある。一方、塗布量が2.0g/m<sup>2</sup>より高い場合、オフセット印刷用新聞用紙特有の問題であるネッパリ問題(新聞用紙が大量印刷された際、塗工材料がブランケットに転移、蓄積することにより引き起こされる粘着性トラブル)を引き起こす可能性が高くなる。
- [0077] 本発明の新聞印刷用紙は、第1または第2の印刷適性向上剤またはこの印刷適性向上剤を含有する表面処理剤を塗布、乾燥後、オフセット印刷に適した紙厚、平滑性を得るために、カレンダー処理をすることが好ましい。カレンダーとしては、通常のハードニップカレンダー、あるいは高温ソフトニップカレンダー(例えば、紙パルプ技

術タイムスVol.43, No.1(2000)p23などにまとめられている。)が挙げられる。今後の新聞用紙の軽量化を考えれば、本発明の新聞用紙では、ソフトニップカレンダーがより好ましく使用される。カラー印刷適性の点からすると、本発明の印刷適性向上剤または印刷適性向上剤を含有する表面処理剤は、ソフトニップカレンダー処理と組み合わせるとよい。

## 実施例

[0078] 以下に実施例、及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、それぞれ重量部及び重量%を意味する。実施例1～29及び比較例1～6は、本発明の第1の印刷適性向上剤に関しており、実施例30～67及び比較例7～12は、本発明の第2の印刷適性向上剤に関する。

### [実施例1]

攪拌機、温度計、環流冷却管および窒素導入管を付けた1リットルの四つ口フラスコに、2-エチルヘキシルメタクリレート70部、ジメチルアミノエチルメタクリレート30部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル2.5部及びイソプロピルアルコール44部を仕込み、80℃で3時間保持し、次いで2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.4部仕込み、更に同温度で2時間保持した。次いで酢酸12.7部(ジメチルアミノエチルメタクリレートに対して100モル%)、水251部を加え、イソプロピルアルコールを留去した。その後、水34部、4級化剤としてエピクロロヒドリン17.7部(ジメチルアミノエチルメタクリレートに対して100モル%)仕込み、80℃で2時間保持した。その後、水で希釈し、固形分20.3%の印刷適性向上剤1を得た。なお、共重合しなかった残留モノマーは実質的になく、4級化剤であるエピクロロヒドリンの未反応も殆どなかった。

### [実施例2]

表1の実施例2に記載のモノマー組成にすること、4級化剤を用いなかったこと、および4級化反応を行わなかったこと以外は実施例1と同様の方法で固形分20.5%の印刷適性向上剤2を得た。

### [実施例3～9]

疎水性モノマーの種類および量、3級アミノ基を有するモノマーの種類および量、4

級化剤の種類と量を表1に示すように変えた以外は、印刷適性向上剤1と同様にして、印刷適性向上剤を得た。なお、得られた印刷適性向上剤3～9の固形分を表1に示した。

[0079] [表1]

表1

	疎水性モノマーユニット				4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニット				固形分	
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	重量%	%
実施例1	EHMA	70.0	—	—	DM	30.0	ECH	17.7	40.5	20.3
実施例2	EHMA	67.5	MMA	10.0	DMC	22.5	—	—	22.5	20.5
実施例3	EHMA	85.0	—	—	DM	15.0	ECH	8.8	21.9	20.3
実施例4	EHMA	40.0	BA	40.0	DPA	20.0	ECH	11.8	28.5	20.0
実施例5	EHMA	40.0	EHA	40.0	DPA	20.0	ECH	11.8	28.5	20.5
実施例6	EHMA	40.0	IBMA	40.0	DPA	20.0	BTO	9.2	26.8	20.2
実施例7	EHMA	40.0	BA	40.0	DM	20.0	STO	15.3	30.8	20.3
実施例8	EHMA	60.0	—	—	DM	40.0	ECH	23.5	51.4	20.3
実施例9	EHMA	90.0	—	—	DM	10.0	ECH	5.9	15.0	20.0

[0080] 表1中の略号の説明

EHMA:2-エチルヘキシルメタクリレート、MMA:メチルメタクリレート、BA:ノルマルブチルアクリレート、EHA:2-エチルヘキシルアクリレート、IBMA:イソブチルメタクリレート、DM:ジメチルアミノエチルメタクリレート、DMC:ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド四級化物、DPA:ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ECH:エピクロロヒドリン、BTO:ブチレンオキシド、STO:スチレンオキシド

[比較例用合成例1]

攪拌機、温度計、環流冷却管および窒素導入管を付けた1リットルの四つ口フラスコに、トルエン44部、ジイソブチレン50部、無水マレイン酸50部及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3.3部を加え、攪拌しながら加熱し、温度を80℃にまで上昇させた。その後、3時間保持し反応を完結させた。その後、48%水酸化カリウム水溶液82部(無水マレイン酸に対して50モル%)、水251部を加え、トルエンを留去した。その後、48%水酸化カリウム水溶液を無水マレイン酸に対して合計で100モル%となるように加え、水で希釈し、共重合体の濃度が20%になるように調製し、水溶性共重合体であるジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体の水酸化カリウム水溶液(印刷適性向上剤10(比較例用))を得た。ポリマー中のモノマー構成比は重量比でジイソブチレン:無水マレイン酸=50:50であった。

## [比較例用合成例2]

攪拌機、温度計、環流冷却管および窒素導入管を付けた1リットルの四つ口フラスコに、水35部と、95%イソプロピルアルコール65部と、スチレン60部及び無水マレイン酸40部を混合したモノマー混合液と、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3部とを入れ、フラスコ内容物を攪拌下に加熱し、内容物の温度を80℃にまで上昇させた。その後、4時間熟成させ反応を完結させた。その後、イソプロピルアルコールを留去し、冷却後に28%アンモニア水溶液50部(無水マレイン酸に対して100モル%)を加え、水で希釈し、共重合体の濃度が20%になるように調製し、水溶性共重合体であるスチレン-マレイン酸共重合体のアンモニア水溶液(印刷適性向上剤11(比較例用))を得た。ポリマー中のモノマー構成比は重量比でスチレン:無水マレイン酸=60:40であった。

## [比較例用合成例3]

攪拌機、温度計、環流冷却管および窒素導入管を付けた1リットルの四つ口フラスコに、水35部と、95%イソプロピルアルコール65部と、スチレン70部及びアクリル酸30部を混合したモノマー混合液と、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3部とを入れ、フラスコ内容物を攪拌下に加熱し、内容物の温度を80℃にまで上昇させた。その後、4時間熟成させ反応を完結させた。その後、イソプロピルアルコールを留去し、冷却後に28%アンモニア水溶液25.3部(無水マレイン酸に対して100モル%)を加え、水で希釈し、共重合体の濃度が20%になるように調製し、水溶性共重合体であるスチレン-アクリル酸共重合体のアンモニア水溶液(印刷適性向上剤12(比較例用))を得た。ポリマー中のモノマー構成比は重量比でスチレン:アクリル酸=70:30であった。

## 新聞印刷用紙原紙の製造

## (1) 酸性新聞印刷用紙原紙の製造

濾水度160カナディアン・スタンダード・フリーネス(CSF)、濃度2.5%の脱墨パルプスラリーに、対パルプ15%(絶乾重量基準)のタルク(富士タルク株式会社製、NDタルク)、対パルプ1.5%(絶乾重量基準)の硫酸バンド、対パルプ0.05%(絶乾重量基準)の酸性抄紙用ロジンサイズ(星光PMC株式会社製、AL120)を順次添加した後、pH4.5の希釈水でこのパルプスラリーを濃度0.25%まで希釈した。その後、テスト抄紙機で、坪量50g/m<sup>2</sup>となるように抄紙した。尚、この時の抄紙pHは4.5であった。湿紙の乾燥は、ドラ



ムドライヤーを用いて100℃で80秒間の条件で行った。

(1) 中性新聞印刷用紙原紙の製造

濾水度160カナディアン・スタンダード・フリーネス(CSF)、濃度2.5%の脱墨パルプスラリーに、対パルプ2%(絶乾重量基準)の炭酸カルシウム(奥多摩工業株式会社製、TP121S)、対パルプ0.25%(絶乾重量基準)の硫酸バンドを順次添加した後、pH7.5の希釈水でこのパルプスラリーを濃度0.25%まで希釈した。その後、テスト抄紙機で、坪量50g/m<sup>2</sup>となるように抄紙した。尚、この時の抄紙pHは7.5であった。湿紙の乾燥は、ドラムドライヤーを用いて100℃で80秒間の条件で行った。

[実施例10]

酸化澱粉(日本食品化工株式会社製、MS3800)を濃度10%になるように水で希釈し、95℃で糊化を行い、これに前記印刷適性向上剤1を加え、表面処理剤中の固形分濃度が酸化澱粉で6%、印刷適性向上剤1で0.3%になるように表面処理液を調製した。前記酸性新聞用紙原紙に調製した表面処理剤をNo.3バーコーターにて塗布し、酸性新聞印刷用紙を得た。印刷適性向上剤の塗布量は固形分で0.05g/m<sup>2</sup>であった。得られた酸性新聞印刷用紙を試験片として恒温恒湿(23℃、50%相対湿度)環境下で24時間調湿し、次に示す方法で、着肉性、ドロップテスト、接触角、澱粉溶出度を測定した。その結果を表2に示す。

(着肉性の評価)

石川島産業機械株式会社製RI印刷機(4色機)を用い、大日本インキ化学工業株式会社製のオフセット用エコインキである高粘度AFインキを使用し、3色目印刷用ゴムロールと金属ロールとの間に水の膜を作成してから印刷した。マクベス濃度計にてインキ濃度を測定した。数値が大きいほど、着肉性が良好であることを示す。

(ドロップテストの評価)

J.TAPPI 33の試験方法に準拠し、滴下水量1μlで測定した。数値が大きいほど、サイズ性が良好であることを示す。

(接触角の評価)

協和界面科学株式会社製の自動接触角計を用いて、水を滴下し1秒後の接触角を測定した。数値が大きいほど、サイズ性が良好であることを示す。

(澱粉溶出量の評価)

2.5cm×30cmの長方形に切ったサンプル紙をアダムス・ウェット・ラブ計で30回水中を回転させ、澱粉を溶出させた。水中に溶けだした澱粉量を紙中の澱粉量に対する百分率で示した。数値が大きいほど、澱粉の溶出が少ないことを示す。

[実施例11～18、比較例1～3]

印刷適性向上剤1の代わりに印刷適性向上剤2～9あるいは比較例用の印刷適性向上剤10～12を用いた以外は、実施例10と同様に塗布及び評価を行った。その結果を表2に示す。

[実施例19]

実施例10の表面処理剤のpHをアンモニア水で7に調整した以外は、実施例10と同様に塗布及び評価を行った。その結果を表2に示す。

[0081] [表2]

表2					
	印刷適性向上剤	着肉性	ドロップテスト 秒	接触角 度	澱粉溶出 %
実施例10	1	1.00	45	101	18
実施例11	2	1.10	65	110	13
実施例12	3	1.08	60	108	13
実施例13	4	1.08	58	108	14
実施例14	5	1.11	63	110	14
実施例15	6	1.04	40	102	14
実施例16	7	1.06	38	100	15
実施例17	8	1.00	30	100	19
実施例18	9	0.99	28	97	19
実施例19	1	1.04	58	103	16
比較例1	10	0.91	17	105	22
比較例2	11	0.93	16	98	24
比較例3	12	0.96	26	102	23

[0082] [実施例20]

酸化澱粉(日本食品化工株式会社製、MS3800)を濃度10%になるように水で希釈し、95℃で糊化を行い、これに前記印刷適性向上剤1を加え、表面処理剤中の固形分濃度が酸化澱粉で4%、印刷適性向上剤1で0.4%になるように表面処理液を調製した。前記中性新聞用紙原紙に調製した表面処理剤をNo.3バーコーターにて塗布し、中性新聞印刷用紙を得た。印刷適性向上剤の塗布量は固形分で0.08g/m<sup>2</sup>であった。得られた中性新聞印刷用紙を試験片として恒温恒湿(23℃、50%相対湿度)環境下

で24時間調湿し、実施例10と同様な方法で着肉性、ドロップテスト、接触角、澱粉溶出度の評価を行った。その結果を表3に示す。

[実施例21～28、比較例4～6]

印刷適性向上剤1の代わりに印刷適性向上剤2～9あるいは比較例用の印刷適性向上剤10～12を用いた以外は、実施例20と同様に塗布及び評価を行った。その結果を表3に示す。

[実施例29]

実施例20の表面処理剤のpHをアンモニア水で7に調整した以外は、実施例20と同様に塗布及び評価を行った。その結果を表3に示す。

[0083] [表3]

表3					
	印刷適性向上剤	着肉性	ドロップテスト 秒	接触角 度	澱粉溶出 %
実施例20	1	0.99	39	102	19
実施例21	2	1.07	51	108	15
実施例22	3	1.05	46	107	16
実施例23	4	1.06	44	106	17
実施例24	5	1.08	50	108	18
実施例25	6	1.01	33	100	17
実施例26	7	1.04	30	99	17
実施例27	8	1.00	26	98	18
実施例28	9	0.97	20	97	19
実施例29	1	1.03	47	103	16
比較例4	10	0.85	7	91	28
比較例5	11	0.87	6	87	29
比較例6	12	0.89	10	89	26

[0084] 表2の酸性新聞印刷用紙の評価結果から、実施例10～19の新聞印刷用紙は、着肉性が比較例1～3の新聞印刷用紙に比べ良好であり、更に澱粉の溶出も少ないことがわかる。また、アルカリ物質を併用した実施例19の新聞印刷用紙は、実施例10と比べ着肉性とサイズ性能が明らかに優れていることがわかる。

[0085] 表3の中性新聞印刷用紙の評価結果から、実施例20～29の新聞印刷用紙は、着肉性が比較例4～6の新聞印刷用紙に比べ良好であり、サイズ効果も明らかに優れていることがわかる。また、アルカリ物質を併用した実施例29の新聞印刷用紙は、実施例20と比べ着肉性とサイズ性能が明らかに優れていることがわかる。

[0086] 以下の実施例30～67及び比較例7～12は、本発明の第2の印刷適性向上剤に

関するものである。

## 1. 印刷適性向上剤の製造

### (1) カチオン性共重合体[A-1]の製造方法

#### [合成例1]

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素導入管を付けた1リットルの四つ口フラスコにスチレン60部、ジメチルアミノエチルメタクリレート40部、アゾビスイソブチロニトリル2.5部及びイソプロピルアルコール44部を仕込み、80℃で3時間保持し、次いでアゾビスイソブチロニトリルを0.4部仕込み、さらに同温度で2時間保持した。次いで、90%酢酸17.0部(ジメチルアミノエチルメタクリレートに対して100モル%)、水247部を加え、イソプロピルアルコールを留去した。その後、水48部、4級化剤としてエピクロロヒドリン23.5部(ジメチルアミノエチルメタクリレートに対して100モル%)仕込み、80℃で2時間保持した。その後、水で希釈し、固形分20.7%のカチオン性共重合体(P-1)を得た。なお、共重合しなかった残留モノマーは実質的に無く、4級化剤であるエピクロロヒドリンの未反応物もほとんどなかった。

#### [合成例2]

表4のカチオン性共重合体(P-2)に記載のモノマー組成にすること、4級化剤を用いなかったこと、4級化反応を行わなかったこと以外は合成例1と同様の方法で固形分20.2%のカチオン性共重合体(P-2)を得た。

#### [合成例3～6]

使用した疎水性モノマーの種類及び使用量、3級アミノ基を含有するモノマーの種類及び使用量、4級化剤の量を表4に示すように変えた以外は合成例1と同様にしてカチオン性共重合体を得た。得られたカチオン性共重合体(P-3)～(P-6)における固形分を表4に示した。

[0087] [表4]

表4

カチオン性 共重合体	疎水性モノマーユニット				4級アンモニウム塩を有するモノマーユニット				固形分	
	種類	部	種類	部	種類	部	種類	部	重量%	%
P-1	St	60	—	—	DM	40	ECH	23.5	51.4	20.7
P-2	St	70	MMA	10	DMC	20	—	—	20.0	20.2
P-3	St	60	EHA	20	DPA	20	ECH	11.8	28.5	20.1
P-4	IBMA	70	—	—	DPA	30	BTO	13.8	38.5	20.3
P-5	EHMA	40	—	—	DM	60	ECH	35.3	70.4	20.4
P-6	St	85	—	—	DM	15	ECH	8.8	21.9	19.3

[0088] 表4中の記号の説明

St:スチレン、EHMA:2-エチルヘキシルメタクリレート、MMA:メチルメタクリレート、EHA:2-エチルヘキシルアクリレート、IBMA:イソブチルメタクリレート、DM:ジメチルアミノエチルメタクリレート、DMC:ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド4級化物、DPA:ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ECH:エピクロロヒドリン、BTO:ブチレンオキシド

#### [実施例30]

合成例1と同様の反応器に、水192部、カチオン性共重合体[A-1]として合成例1で得られたカチオン性共重合体(P-1)の水溶液121部(固形分として25部)、界面活性剤[A-2]として表2に記載の(N-1)を3部、疎水性モノマー[B]としてスチレン50部とノルマルブチルアクリレート50部、及び10%過硫酸アンモニウム5重量部を加え、窒素気流下で混合攪拌しながら80℃の昇温した。80℃で2時間保持して乳化重合を完結させ、固形分濃度30.3%の印刷適性向上剤13を得た。

#### [実施例31～41]

使用したカチオン性共重合体[A-1]の種類及び使用量、界面活性剤[A-2]の種類及び使用量、疎水性モノマー[B]の種類及び使用量を表5に示すように変えた以外は実施例30と同様にして印刷適性向上剤14～24を得た。また、重合反応時に発生した凝集物の生成量及び得られた印刷適性向上剤固形分濃度を表5に示す。

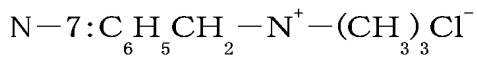
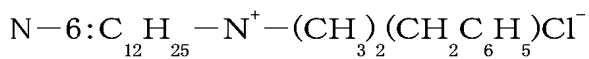
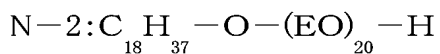
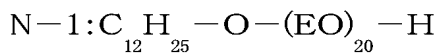
[0089] [表5]

表5

	カチオン性共重合物 A-1		界面活性剤 A-2		疎水性モノマー B		固形分 %
	種類	使用量(%)	種類	使用量(%)	種類	使用量(%)	
実施例30	P-1	25	N-1	3	St	50	30.3
					BA	50	
実施例31	P-1	100	—	—	St	50	29.5
					BA	50	
実施例32	P-1	50	N-1	5	St	50	30.4
					BA	50	
実施例33	P-1	100	N-1	3	St	50	30.2
					BA	50	
実施例34	P-1	50	N-1	10	St	50	30.2
					BA	30	
					MMA	20	
実施例35	P-1	50	N-2	3	St	50	30.9
					BA	30	
					EHA	20	
実施例36	P-1	50	N-3	3	St	60	30.0
					MMA	20	
					EHA	20	
実施例37	P-2	50	N-4	3	St	50	30.2
					BA	50	
実施例38	P-3	50	N-5	3	St	50	30.4
					BA	50	
実施例39	P-4	50	N-6	3	IBMA	50	30.2
					BA	50	
実施例40	P-5	50	N-7	3	St	50	30.4
					BA	50	
実施例41	P-6	50	N-1	5	St	50	30.0
					BA	50	

[0090] 表5中の記号の説明

P-1～P-6:カチオン性共重合体(合成例1～6)



St: スチレン

BA:ブチルアクリレート

IBMA:イソブチルメタクリレート

IBA:イソブチルアクリレート

MMA:メチルメタクリレート

EHA:2-エチルヘキシルアクリレート

(注)N-1~N-7中の記号の説明

EO:エチレンオキシド

#### [比較例用合成例1]

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素導入管を備えた1リットルの四つ口フラスコに、トルエン44部、ジイソブチレン50部、無水マレイン酸50部及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3.3部を加え、攪拌しながら加熱し、温度を80℃にまで上昇させた。その後、3時間保持し反応を完結させた。その後、48%水酸化カリウム水溶液(無水マレイン酸に対して50モル%)、水251部を加え、トルエンを留去した。その後、48%水酸化カリウム水溶液を無水マレイン酸に対して合計で100モル%となるように加え、水で希釈し、共重合体の濃度が20%になるように調製し、水溶性共重合体であるジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体の水酸化カリウム水溶液(印刷適性向上剤25(比較例用))を得た。ポリマー中のモノマー構成比は重量比で、ジイソブチレン:無水マレイン酸=50:50であった。

#### [比較例用合成例2]

攪拌機、温度計、環流冷却管および窒素導入管を付けた1リットルの四つ口フラスコに、水35部と、95%イソプロピルアルコール65部と、スチレン60部及び無水マレイン酸40部を混合したモノマー混合液と、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3部とを入れ、フラスコ内容物を攪拌下に加熱し、内容物の温度を80℃にまで上昇させた。その後、4時間熟成させ反応を完結させた。その後、イソプロピルアルコールを留去し、冷却後に28%アンモニア水溶液50部(無水マレイン酸に対して100モル%)を加え、水で希釈し、共重合体の濃度が20%になるように調製し、水溶性共重合体であるスチレン-マレイン酸共重合体のアンモニア水溶液(印刷適性向上剤26(比較例用))を得た。ポリマー中のモノマー構成比は重量比でスチレン:無水マレイン酸=60:40であった。

## [比較例用合成例3]

攪拌機、温度計、環流冷却管および窒素導入管を付けた1リットルの四つ口フラスコに、水35部と、95%イソプロピルアルコール65部と、スチレン70部及びアクリル酸30部を混合したモノマー混合液と、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3部とを入れ、フラスコ内容物を攪拌下に加熱し、内容物の温度を80℃にまで上昇させた。その後4時間熟成させ反応を完結させた。その後、イソプロピルアルコールを留去し、冷却後に28%アンモニア水溶液25.3部(無水マレイン酸に対して100モル%)を加え、水で希釈し、共重合体の濃度が20%になるように調製し、水溶性共重合体であるスチレン-アクリル酸共重合体のアンモニア水溶液(印刷適性向上剤27(比較例用))を得た。ポリマー中のモノマー構成比は重量比でスチレン:アクリル酸=70:30であった。

## 新聞印刷用紙原紙の製造

## (1) 酸性新聞印刷用紙原紙の製造

濾水度160カナディアン・スタンダード・フリーネス(CSF)、濃度2.5%の脱墨パルプスラリーに、対パルプ15%(絶乾重量基準)のタルク(富士タルク株式会社製、NDタルク)、対パルプ1.5%(絶乾重量基準)の硫酸バンド、対パルプ0.05%(絶乾重量基準)の酸性抄紙用ロジンサイズ(星光PMC株式会社製、AL120)を順次添加した後、pH4.5の希釈水でこのパルプスラリーを濃度0.25%まで希釈した。その後、テスト抄紙機で、坪量50g/m<sup>2</sup>となるように抄紙した。尚、この時の抄紙pHは4.5であった。湿紙の乾燥は、ドラムドライヤーを用いて100℃で80秒間の条件で行った。

## (2) 中性新聞印刷用紙原紙の製造

濾水度160カナディアン・スタンダード・フリーネス(CSF)、濃度2.5%の脱墨パルプスラリーに、対パルプ2%(絶乾重量基準)の炭酸カルシウム(奥多摩工業株式会社製、TP121S)、対パルプ0.25%(絶乾重量基準)の硫酸バンドを順次添加した後、pH7.5の希釈水でこのパルプスラリーを濃度0.25%まで希釈した。その後、テスト抄紙機で、坪量50g/m<sup>2</sup>となるように抄紙した。尚、この時の抄紙pHは7.5であった。湿紙の乾燥は、ドラムドライヤーを用いて100℃で80秒間の条件で行った。

## [実施例42]

酸化澱粉(MS3800、日本食品化工株式会社製)を濃度10%になるように水に希釈し



、95℃で糊化を行い、これに前記印刷適性向上剤13を加え、表面処理剤中の固形分濃度が酸化澱粉で7%、前記印刷適性向上剤13で0.2%になるように表面処理剤を調製した。前記酸性新聞用紙原紙に調製した表面処理剤をNo.3バーコーターにて塗布し、酸性新聞印刷用紙を得た。印刷適性向上剤の塗布量は固形分で $0.04\text{g/m}^2$ であった。得られた酸性新聞印刷用紙を試験片として恒温恒湿(23℃、50%相対湿度)環境下で24時間調湿し、前述の方法で、着肉性、ドロップテスト、接触角、澱粉溶出度を測定した。その結果を表5に示す。

[実施例43～53、比較例7～9]

印刷適性向上剤13の代わりに印刷適性向上剤14～24あるいは比較例用の印刷適性向上剤25～27を用いた以外は、実施例42と同様に塗布及び評価を行った。その結果を表5に示す。

[実施例54]

実施例42の表面処理剤のpHをアンモニア水で7に調製した以外は、実施例42と同様に塗布及び評価を行った。結果を表6に示す。

[0091] [表6]

表6					
	印刷適性向上剤	着肉性	ドロップテスト 秒	接触角 度	澱粉溶出 %
実施例42	13	1.00	35	99	17
実施例43	14	1.01	40	102	16
実施例44	15	1.07	50	108	13
実施例45	16	1.05	51	108	14
実施例46	17	1.06	48	106	14
実施例47	18	1.10	60	110	12
実施例48	19	1.10	58	108	13
実施例49	20	1.04	45	105	14
実施例50	21	1.11	62	111	12
実施例51	22	1.09	56	110	13
実施例52	23	1.03	41	105	14
実施例53	24	1.00	32	98	18
実施例54	13	1.06	44	104	15
比較例7	25	0.92	20	103	21
比較例8	26	0.93	19	98	23
比較例9	27	0.95	27	100	24

[0092] [実施例55]

酸化澱粉(MS3800、日本食品化工株式会社製)を濃度10%になるように水に希釈し、95℃で糊化を行い、これに前記印刷適性向上剤13を加え、表面処理剤中の固形分濃度が酸化澱粉で5%、前記印刷適性向上剤13で0.3%になるように表面処理剤を調製した。前記酸性新聞用紙原紙に調製した表面処理剤をNo.3バーコーターにて塗布し、中性新聞印刷用紙を得た。印刷適性向上剤の塗布量は固形分で0.07g/m<sup>2</sup>であった。得られた中性新聞印刷用紙を試験片として恒温恒湿(23℃、50%相対湿度)環境下で24時間調湿し、前述の方法で、着肉性、ドロップテスト、接触角、澱粉溶出度を測定した。その結果を表7に示す。

[実施例56～66、比較例10～12]

前記印刷適性向上剤13の代わりに前記印刷適性向上剤14～24あるいは比較例用の印刷適性向上剤25～27を用いた以外は、実施例55と同様に塗布及び評価を行った。その結果を表7に示す。

[実施例67]

実施例55の表面処理剤のpHをアンモニア水で7に調製した以外は、実施例55と同様に塗布及び評価を行った。その結果を表7に示す。

[0093] [表7]

表7

	印刷適性向上剤	着肉性	ドロップテスト 秒	接触角 度	澱粉溶出 %
実施例55	13	0.96	25	97	18
実施例56	14	0.97	31	100	16
実施例57	15	1.02	39	107	14
実施例58	16	1.00	42	107	15
実施例59	17	1.02	37	104	14
実施例60	18	1.04	51	110	13
実施例61	19	1.04	47	107	13
実施例62	20	0.99	33	105	14
実施例63	21	1.06	53	110	13
実施例64	22	1.04	43	108	13
実施例65	23	1.01	34	105	15
実施例66	24	0.97	23	96	19
実施例67	13	1.02	35	104	16
比較例10	25	0.84	6	90	28
比較例11	26	0.85	5	87	29
比較例12	27	0.88	10	89	26

- [0094] 表6の酸性新聞印刷用紙の評価結果から、実施例42～53の新聞印刷用紙は、着肉性が比較例7～9の新聞印刷用紙に比べ良好であり、さらに澱粉の溶出も少ないことがわかる。また、アルカリ物質を併用した実施例54の新聞印刷用紙は、実施例42と比べ着肉性とサイズ性能が明らかに優れていることがわかる。
- [0095] 表7の中性新聞印刷用紙の評価結果から、実施例55～66の新聞印刷用紙は、着肉性が比較例10～12の新聞印刷用紙に比べ良好であり、サイズ効果も明らかに優れることがわかる。また、アルカリ物質を併用した実施例67の新聞印刷用紙は、実施例55と比べ着肉性とサイズ性能が明らかに優れていることがわかる。

## 請求の範囲

[1] 下記の群:

- (1) アルキル(メタ)アクリレート類
- (2) ジアルキルジエステル類
- (3) ビニルエステル類
- (4) N-アルキル(メタ)アクリルアミド
- (5) メチルビニルエーテル

から選ばれる1種以上の疎水性モノマーユニットと、4級アンモニウム塩を含むモノマーユニットから構成されるカチオン性共重合体を含有することを特徴とする印刷適性向上剤。

[2] 請求項1記載の印刷適性向上剤と、下記の群:

- (1) 各種変性澱粉類
- (2) ポリビニルアルコール類
- (3) セルロース誘導体

から選ばれる1種類以上の水溶性高分子物質を含有することを特徴とする表面処理剤。

[3] 請求項1記載の印刷適性向上剤または請求項2記載の表面処理剤を、原紙表面に塗布して得られることを特徴とする紙。

[4] 上記の原紙が中性抄紙で抄造された新聞印刷用原紙であることを特徴とする請求項3記載の紙。

[5] 下記の群:

- (1) スチレン類
- (2) アルキル(メタ)アクリレート類
- (3) ジアルキルジエステル類
- (4) ビニルエステル類
- (5) N-アルキル(メタ)アクリルアミド
- (6) メチルビニルエーテル

から選ばれる一種以上の疎水性モノマーユニットと4級アンモニウム塩を含有するモ

ノマーユニットを重合させて得られるカチオン性共重合体に、さらに前記群からなる群から選択される一種以上の疎水性モノマーを重合させた共重合体、または、前記疎水性モノマーユニットと4級アンモニウム塩を含有するモノマーユニットを重合させて得られるカチオン性共重合体に、界面活性剤の存在下で、前記群から選択される一種以上の疎水性モノマーを重合させて得た共重合体、を含有することを特徴とする印刷適性向上剤。

[6] 請求項5記載の印刷適性向上剤と、下記の群：

- (1) 各種変性澱粉類
- (2) ポリビニルアルコール類
- (3) セルロース誘導体

から選ばれる1種類以上の水溶性高分子物質を含有することを特徴とする表面処理剤。

[7] 請求項5記載の印刷適性向上剤または請求項6記載の表面処理剤を、原紙表面に塗布して得られることを特徴とする紙。

[8] 上記の原紙が中性抄紙で抄造された新聞印刷用原紙であることを特徴とする請求項7記載の紙。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> D21H19/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> D21H19/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-13298 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Par. Nos. [0029], [0033] to [0037] (Family: none)	1-8
X	JP 8-232193 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 10 September, 1996 (10.09.96), Par. Nos. [0019] to [0027], [0035] & US 5750253 A1 & DE 19548927 A & CA 2166002 A	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 July, 2005 (26.07.05)Date of mailing of the international search report  
09 August, 2005 (09.08.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011520

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-12981 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Par. Nos. [0029] to [0039], [0054] & CA 2240300 A	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> D21H19/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> D21H19/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-13298 A (日本製紙株式会社) 1997.01.14, 【0029】、【0033】 - 【0037】 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 8-232193 A (日本製紙株式会社) 1996.09.10, 【0019】 - 【0027】、【0035】 & US 5750253 A1 & DE 19548927 A & CA 2166002 A	1-8
X	JP 11-12981 A (日本製紙株式会社) 1999.01.19, 【0029】 - 【0039】、【0054】 & CA 2240300 A	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.07.2005

国際調査報告の発送日

09.08.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

2932



**PUB-NO:** WO2006003832A1  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** WO 2006003832 A1  
**TITLE:** PRINTABILITY IMPROVER  
AND PAPER COATED  
THEREWITH  
**PUBN-DATE:** January 12, 2006

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
ISHIOKA, SATOSHI	JP
YOKOHARA, TOMOHIRO	JP
NONOMURA, FUMINARI	JP
NANRI, YASUNORI	JP

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
JUJO PAPER CO LTD	JP
ISHIOKA SATOSHI	JP
YOKOHARA TOMOHIRO	JP
NONOMURA FUMINARI	JP
NANRI YASUNORI	JP

**APPL-NO:** JP2005011520

**APPL-DATE:** June 23, 2005

**PRIORITY-DATA:** JP2004193314A (June 30, 2004) ,  
JP2004193284A (June 30, 2004)

**INT-CL (IPC):** D21H019/20

**EUR-CL (EPC):** D21H019/20